



PATENT  
2429-1-022

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

APPLICANTS : Avelino CORMA CANÓS *et al*  
SERIAL NO. : 10/630,368 ART UNIT: 1754  
FILED : July 30, 2003  
FOR : MICROPOROUS CRYSTALLINE MATERIAL (ITQ-19)  
WITH LAMINAR CHARACTERISTICS, PREPARATION  
METHOD AND USE THEREOF AS A CATALYST IN THE  
CATALYTIC CONVERSION OF ORGANIC COMPOUNDS

**PETITION FOR GRANT OF PRIORITY UNDER 35 USC 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

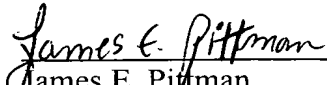
Applicant hereby petitions for grant of priority of the present Application on the basis of the following prior filed foreign Application:

<u>COUNTRY</u>	<u>SERIAL NO.</u>	<u>FILING DATE</u>
SPAIN	200100268	JANUARY 30, 2001

To perfect Applicant's claim to priority, a certified copy of the above listed prior filed Application is enclosed.

Acknowledgment of Applicant's perfection of claim to priority is accordingly requested.

Respectfully submitted,

  
James E. Pitman  
Attorney for Applicant  
Registration No. 47,860

KLAUBER & JACKSON  
411 Hackensack Avenue  
Hackensack, NJ 07601  
(201)487-5800





MINISTERIO  
DE CIENCIA  
Y TECNOLOGIA



Oficina Española  
de Patentes y Marcas

# CERTIFICADO OFICIAL

Por la presente certifico que los documentos adjuntos son copia exacta de la solicitud de PATENTE de INVENCION número 200100268 que tiene fecha de presentación en este Organismo el 30 de Enero de 2001.

Madrid, 16 de diciembre de 2003

El Director del Departamento de Patentes  
e Información Tecnológica.

P.D.

CARMEN LENCE REIJA





OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y  
MARCAS

INSTANCIA DE SOLICITUD DE:

☒ PATENTE DE INVENCION ☐ MODELO DE UTILIDAD

NUMERO DE SOLICITUD <b>81MPIVA</b> Registro General			
FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN O.E.P.M. Data <b>30 ENE. 2001</b>			
ENTRADADA FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN LUGAR DISTINTO OEPM <b>1006 12:58h.</b>			
(1) <input type="checkbox"/> SOLICITUD DE ADICION <input type="checkbox"/> SOLICITUD DIVISIONAL <input type="checkbox"/> CAMBIO DE MODALIDAD <input type="checkbox"/> TRANSFORMACION SOLICITUD EUROPEA		(2) EXPED. PRINCIPAL O DE ORIGEN MODALIDAD NUMERO SOLICITUD FECHA SOLICITUD  MODALIDAD NUMERO SOLICITUD FECHA SOLICITUD	
(4) SOLICITANTES(S)		APELLIDOS O DENOMINACION JURIDICA	
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA		CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS	
(5) DATOS DEL PRIMER SOLICITANTE		DOMICILIO UNIV. POLITEC. DE VALENCIA-CTT-CAMINO DE VERA s/n	
LOCALIDAD VALENCIA		TELEFONO 96 387 74 09	
PROVINCIA VALENCIA		CODIGO POSTAL 46022	
PAIS RESIDENCIA ESPAÑA		CODIGO PAIS ES	
NACIONALIDAD ESPAÑOLA		CODIGO NACION ES	
(6) INVENTORES		(7) <input type="checkbox"/> EL SOLICITANTE ES EL INVENTOR <input checked="" type="checkbox"/> EL SOLICITANTE NO EL INVENTOR O UNICO INVENTOR	
APELLIDOS		NOMBRE	
CORMA CANOS		AVELINO	
DIAZ MORALES		URBANO	
FORNES SEGUI		VICENTE	
(8) MODO DE OBTENCION DEL DERECHO		<input checked="" type="checkbox"/> INVENC. LABORAL <input type="checkbox"/> CONTRATO <input type="checkbox"/> SUCESION	
NACIONALIDAD		COD. NACION	
ESPAÑOL		ES	
ESPAÑOL		EG	
ESPAÑOL		ES	
(9) TITULO DE LA INVENCION			
MATERIAL CRISTALINO MICROPOROSO (ITQ-19) CON CARACTERISTICAS LAMINARES, SU PROCEDIMIENTO DE PREPARACION Y SU USO COMO CATALIZADOR EN PROCESOS DE CONVERSION CATALITICA DE COMPUESTOS ORGANICOS			
(10) INVENCION REFERENTE A PROCEDIMIENTO MICROBIOLOGICO SEGUN ART. 25.2 L.P. <input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO			
(11) EXPOSICIONES OFICIALES			
LUGAR		FECHA	
(12) DECLARACIONES DE PRIORIDAD			
PAIS DE ORIGEN		COD. PAIS	
NUMERO		FECHA	
(13) EL SOLICITANTE SE ACOGE A LA EXENCION DE PAGO DE TASAS PREVISTA EN EL ART. 162 L.P. <input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO			
(14) REPRESENTANTE		APELLIDOS	
NOMBRE		CODIGO	
DOMICILIO		LOCALIDAD	
PROVINCIA		COD. POSTAL	
(15) RELACION DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN		FIRMA DEL FUNCIONARIO	
<input checked="" type="checkbox"/> DESCRIPCION. Nº DE PAGINAS..... <input checked="" type="checkbox"/> REIVINDICACIONES. Nº DE PAGINAS. <input checked="" type="checkbox"/> DIBUJOS. Nº DE PAGINAS..... <input checked="" type="checkbox"/> RESUMEN <input type="checkbox"/> DOCUMENTO DE PRIORIDAD <input type="checkbox"/> TRADUCCION DEL DOCUMENTO DE PRIORIDAD		<input type="checkbox"/> DOCUMENTO DE REPRESENTACION <input type="checkbox"/> PRUEBAS <input checked="" type="checkbox"/> JUSTIFICANTE DEL PAGO DE TASAS <input type="checkbox"/> HOJA DE INFORMACIONES COMPLEMENTARIAS <input type="checkbox"/> OTROS	
(16) NOTIFICACION DE PAGO DE LA TASA DE CONCESION		FIRMA DEL SOLICITANTE O REPRESENTANTE	

Se le notifica que esta solicitud se considerará retirada si no procede al pago de la tasa de concesión; para el pago de esta tasa dispone de tres meses a contar desde la publicación del anuncio de la concesión en el BOPI, más los diez días que establece el art. 81 del R.D. 10-10-86.

ILMO. SR. DIRECTOR DE LA OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

UNE A-4 MOD. 3101i



# PATENTE

## RESUMEN Y GRAFICO

NUMERO DE SOLICITUD

FECHA DE PRESENTACION

RESUMEN (Máx. 150 palabras)

**MATERIAL CRISTALINO MICROPOROSO (ITQ-19) CON CARACTERÍSTICAS LAMINARES, SU PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN Y SU USO COMO CATALIZADOR EN PROCESOS DE CONVERSIÓN CATALÍTICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS**

Un nuevo material cristalino microporoso ITQ-19, útil en procesos de conversión catalítica de compuestos orgánicos, como por ejemplo el desparafinado e isodesparafinado de parafinas y la desproporción de tolueno, que presenta un difractograma de rayos X característico y una elevada capacidad de adsorción y tiene la fórmula empírica  $x(M1/nXO2) : yYO2 : (1-y)SiO2$ , donde  $x$  tiene un valor inferior a 0.2;  $y$  tiene un valor menor de 0.1;  $M$  es al menos un catión inorgánico de carga  $+n$ ;  $X$  es al menos un elemento químico con estado de oxidación  $+3$ , seleccionado preferentemente entre Al, Ga, B, Cr, Fe;  $Y$  es al menos un elemento químico con estado de oxidación  $+4$ , seleccionado preferentemente entre Ge, Ti, Sn, V.

Este material puede obtenerse mediante un proceso de preparación implica el uso de uno o varios aditivos orgánicos en una mezcla de reacción que se hace cristalizar mediante calentamiento.

GRAFICO



DATOS DE PRIORIDAD			A1	12 PATENTE DE INVENCIÓN	
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS		21 NUMERO DE SOLICITUD	58
				22 FECHA DE PRESENTACIÓN	30-1-2001

71 SOLICITANTE (S) UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS DOMICILIO UNIV. POLITEC. DE VALENCIA-CTT-CAMINO DE VERA s/n VALENCIA 46022 VALENCIA			NACIONALIDAD ESPAÑOLA	
72 INVENTOR (ES) CORMA CANOS DÍAZ MORALES FORNES SEGUI			URBANO VICENTE AVELINO	
73 TITULAR (ES)				
11 N.º DE PUBLICACION	45 FECHA DE PUBLICACION	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	GRAFICO (SOLO PARA INTERPRETAR RESUMEN)	
51 Int. Cl. <sup>7</sup> C01B 39/48, B01J 29/06, C10G 11/05				
54 TITULO MATERIAL CRISTALINO MICROPOROSO (ITQ-19) CON CARACTERISTICAS LAMINARES, SU PROCEDIMIENTO DE PREPARACION Y SU USO COMO CATALIZADOR EN PROCESOS DE CONVERSION CATALITICA DE COMPUESTOS ORGANICOS				

57 RESUMEN
<p>MATERIAL CRISTALINO MICROPOROSO (ITQ-19) CON CARACTERÍSTICAS LAMINARES, SU PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN Y SU USO COMO CATALIZADOR EN PROCESOS DE CONVERSIÓN CATALÍTICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS</p> <p>Un nuevo material cristalino microporoso ITQ-19, útil en procesos de conversión catalítica de compuestos orgánicos, como por ejemplo el desparafinado e isodesparafinado de parafinas y la desproporción de tolueno, que presenta un difractograma de rayos X característico y una elevada capacidad de adsorción y tiene la fórmula empírica <math>x(M1/nXO2) : yYO2 : (1-y)SiO2</math>, donde x tiene un valor inferior a 0.2; y tiene un valor menor de 0.1; M es al menos un catión inorgánico de carga +n; X es al menos un elemento químico con estado de oxidación +3, seleccionado preferentemente entre Al, Ga, B, Cr, Fe; Y es al menos un elemento químico con estado de oxidación +4, seleccionado preferentemente entre Ge, Ti, Sn, V.</p> <p>Este material puede obtenerse mediante un proceso de preparación implica el uso de uno o varios aditivos orgánicos en una mezcla de reacción que se hace cristalizar mediante calentamiento.</p>

**MATERIAL CRISTALINO MICROPOROSO (ITQ-19) CON  
CARACTERÍSTICAS LAMINARES, SU PROCEDIMIENTO DE  
PREPARACIÓN Y SU USO COMO CATALIZADOR EN PROCESOS DE  
CONVERSIÓN CATALÍTICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS**

5                   **CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION**

La presente invención pertenece al sector de los materiales zeolíticos microporosos, particularmente a materiales zeolíticos laminares sintéticos, y más particularmente a catalizadores correspondientes a tales  
10 materiales.

**OBJETOS DE LA INVENCION**

La presente invención tiene como un primer objeto un material cristalino microporoso con características laminares útil como catalizador en procesos de conversión  
15 catalítica de compuestos orgánicos, tales como por ejemplo el desparafinado e isodesparafinado de parafinas y la desproporcionación de tolueno.

Un segundo objeto de la invención es un método de preparación del material zeolítico microporoso y sus  
20 condiciones de síntesis más adecuadas para obtener un producto susceptible de ser utilizado como adsorbente y como catalizador en procesos en los que intervienen moléculas orgánicas.

Un tercer objeto de la invención es el uso del  
25 material antes mencionado, en procesos de conversión catalítica de compuestos orgánicos como catalizador en procesos de conversión catalítica de compuestos orgánicos, tales como el desparafinado e isodesparafinado de parafinas y la desproporcionación de tolueno.

30                   **ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR A LA INVENCION**

Los materiales zeolíticos, tanto naturales como sintéticos, presentan propiedades catalíticas muy interesantes para varios tipos de conversión de compuestos hidrocarbonados. Estos materiales tienen una estructura  
35 definida, que se determina por difracción de rayos X,

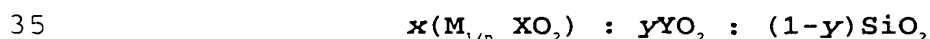


presentando un gran número de pequeñas cavidades las cuales pueden estar interconectadas por canales o poros todavía más pequeños. Estas cavidades y poros son uniformes y repetitivos dentro de cada uno de los materiales zeolíticos. Debido a que la dimensión molecular de estos poros pueden adsorber moléculas de cierto tamaño y rechazar otras de mayor tamaño. A estos materiales se les conoce como "tamices moleculares" y son utilizados en multitud de aplicaciones que toman esta característica como una ventaja.

Tales tamices moleculares incluyen una amplia variedad de silicatos cristalinos, los cuales se describen como entramados tridimensionales rígidos formados por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  o de cualquier otro metal  $\text{T}^{+4}$ . Existe la posibilidad de introducir acidez al sustituir en la red del tamiz molecular, algunos cationes  $\text{T}^{+4}$  por cationes  $\text{T}^{+3}$ , como aluminio, lo que da lugar a una deficiencia de carga estructural que puede ser compensada por protones, acidez Brönsted, y/o cationes de alta relación carga-radio, acidez Lewis. Estos cationes de compensación pueden ser intercambiados total o parcialmente por otro tipo de catión utilizando técnicas de intercambio convencionales. Así es posible variar las propiedades de un silicato en concreto según el catión seleccionado. Este tipo de materiales microporosos se utiliza como adsorbentes selectivos y/o catalizadores en procesos de Petroquímica y Refino, así como de Química Fina.

#### DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica (también denominado ITQ-19 en la presente memoria descriptiva), que tiene una composición, en forma anhidra y calcinada, de acuerdo con la fórmula empírica



donde

**x** tiene un valor inferior a 0.2, preferentemente inferior a 0.1, y más preferentemente inferior a 0.02, pudiendo tener también el valor 0;

5        **y** tiene un valor menor de 0.1, preferentemente inferior a 0.05, y más preferentemente menor de 0.02, pudiendo tener también el valor 0;

**M** es al menos un catión inorgánico de carga +n y puede ser H;

10       **x** es al menos un elemento químico con estado de oxidación +3, seleccionado preferentemente entre Al, Ga, B, Cr, Fe;

15       **y** es al menos un elemento químico con estado de oxidación +4, seleccionado preferentemente entre Ge, Ti, Sn, V.

En estado calcinado a 540°C, el material de la invención presenta un patrón de difracción de rayos X concordante con los espaciados basales e intensidades relativas indicados en la Tabla 1.

20

Tabla 1

25

30

35

d(Å)	(I/I <sub>0</sub> )*100	d(Å)	(I/I <sub>0</sub> )*100
11.95±0.02	d	3.82±0.05	m
9.19±0.03	mf	3.69±0.03	d
6.85±0.01	f	3.46±0.07	f
6.12±0.05	d	3.32±0.06	m
5.53±0.03	d	3.25±0.08	d
4.86±0.06	d	3.07±0.03	d
4.73±0.04	d	2.98±0.04	d
4.60±0.02	d	2.88±0.05	d
4.48±0.05	d	2.82±0.06	d
4.35±0.04	d	2.66±0.07	d
4.23±0.02	d	2.56±0.05	d
4.11±0.03	d	2.43±0.09	d
3.89±0.04	m	2.35±0.08	d

donde,

d es una intensidad relativa débil entre 0 y 20%;

m es una intensidad relativa media entre 20 y 40%;

5 f es una intensidad relativa media entre 40 y 60%;

mf es una intensidad relativa media entre 60 y 100%.

Este material tiene una estructura microporosa y elevada estabilidad térmica, puede tener centros ácidos Brönsted y Lewis o prepararse en forma puramente silícea.

— Preferentemente, la relación Si/X es de 30 a 400.

Este material puede obtenerse mediante calcinación de un precursor (también denominado PREITQ-19 en la presente memoria descriptiva), cuyo precursor tiene, en estado seco, un patrón de difracción de rayos X concordante con los espaciados basales e intensidades relativas indicados en la Tabla 2.

**Tabla 2**

	d(Å)	(I/I <sub>0</sub> )*100	d(Å)	(I/I <sub>0</sub> )*100
20	11.22±0.02	mf	3.60±0.08	f
	10.10±0.03	d	3.52±0.05	mf
	8.81±0.05	d	3.42±0.06	f
	7.05±0.01	d	3.36±0.04	f
	6.30±0.01	m	3.32±0.05	d
25	5.60±0.02	d	3.30±0.01	d
	5.28±0.05	f	3.14±0.07	d
	4.98±0.06	f	3.10±0.02	d
	4.72±0.01	d	3.09±0.03	d
	4.38±0.02	f	3.01±0.01	d
30	4.21±0.02	f	2.81±0.04	d
	3.90±0.03	d	2.61±0.04	d
	3.83±0.08	m	2.51±0.05	d
	3.73±0.07	m	2.48±0.09	d

35 donde

d es una intensidad relativa débil entre 0 y 20%;  
 m es una intensidad relativa media entre 20 y 40%;  
 f es una intensidad relativa media entre 40 y 60%;  
 mf es una intensidad relativa media entre 60 y 100%.

5 Por otra parte, el precursor PREITQ-19, al ser calcinado a temperaturas superiores a 300°C, colapsa y da lugar a la estructura tridimensional del ITQ-19.

En una realización del material ITQ-19, éste tiene una composición, en forma anhidra y calcinada, de la  
 10 fórmula empírica



donde

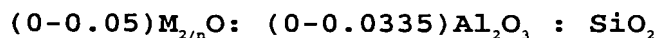
x tiene un valor de 0,0025 a 0,035,

M es al menos un catión inorgánico de valencia n, y puede  
 15 ser, por ejemplo Li,

X es Al, y

y es cero.

La realización del material ITQ-19 correspondiente a esta fórmula empírica, a su vez corresponde a la  
 20 siguiente fórmula expresada en términos de moles de óxido por mol de sílice,



donde M es al menos un catión inorgánico de valencia n.

De acuerdo con la invención el catión inorgánico M,  
 25 tiene convenientemente una función de catión de compensación y puede seleccionarse al menos parcialmente entre hidrógeno, y metales alcalinos como Li, Na y K.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para obtener el material ITQ-19. Tal  
 30 procedimiento comprende las siguientes etapas:

En una primera etapa se prepara un precursor sometiendo a calentamiento, con o sin agitación, a una temperatura entre 100 y 225°C, preferentemente entre 125 y 200°C, una mezcla de reacción que contiene agua y  
 35 una fuente de  $SiO_2$ , que preferentemente tiene,

para favorecer la formación del material final ITQ-19 sin la presencia de fases líquidas consideradas como impurezas, al menos un 30% de sílice sólida, como por ejemplo AEROSIL, LUDOX, ULTRASIL, HISIL, o tetraetilortosilicato (TEOS),

opcionalmente una fuente de al menos otro elemento tetravalente Y seleccionado preferentemente entre Ge, Ti, V, Sn,

opcionalmente una fuente de al menos otro elemento trivalente X, seleccionado preferentemente entre Al, B, Ga, Fe, Cr,

un catión orgánico 1-metil-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano como agente director de estructura, y

opcionalmente un catión inorgánico, preferentemente una fuente de un metal alcalino como por ejemplo un óxido, hidróxido o una sal de litio, sodio o potasio,

hasta conseguir una cristalización de la mezcla de reacción.

La mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los rangos

$\text{ROH}/\text{SiO}_2 = 0.01-1.0$ , preferiblemente  $0.1-1.0$ ,

$\text{M}_{1/n}\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0-1.0$ , preferiblemente  $0-0.2$ ,

$\text{X}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0-0.1$ , preferiblemente  $0-0.05$ , y más preferiblemente  $0-0.01$ ,

$\text{YO}_2/(\text{YO}_2+\text{SiO}_2)$  menor de 1, preferiblemente menor de 0.1,

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0-100$ , preferiblemente  $1-50$ ,

donde

M es al menos un catión inorgánico de carga +n;

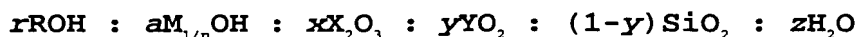
X es al menos un elemento trivalente seleccionado preferiblemente entre Al, B, Ga, Fe y Cr;

Y es al menos un elemento tetravalente seleccionado

preferentemente entre Ge, Ti, Sn, V;

R es un catión orgánico, preferentemente 1-metil-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO) puede añadirse en forma de hidróxido y otra sal, a la mezcla de reacción.

5 La definición de la composición mezcla de reacción en base a su fórmula empírica es la siguiente:



donde M, X e Y tienen los significados más arriba especificados y donde

10  $r = 0.01-1.0$ , preferiblemente  $0.1-1.0$

$a = 0-1.0$ , preferiblemente  $0-0.2$

$x = 0-0.1$ , preferiblemente  $0-0.05$ , y más preferiblemente  $0-0.01$

y es menor de 1, preferiblemente menor de 0.1

15  $z = 0-100$ , preferiblemente  $1-50$ .

La mezcla de reacción preferentemente tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los rangos

$SiO_2 / Al_2O_3 = 15-199$ , preferentemente  $50-199$ ,

20  $H_2O / SiO_2 = 10-200$ , preferentemente  $20-100$ ,

$OH / SiO_2 = 0.01-2$ , preferentemente  $0.1-1$ ,

$R / SiO_2 = 0.02-1$ , preferentemente  $0.05-0.75$ ,

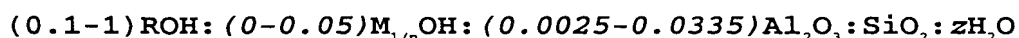
$M / SiO_2 = 0.01-3$ , preferentemente  $0.05-2$ ,

donde

25 M es al menos un catión inorgánico de carga +n;

R es un catión orgánico, preferentemente 1-metil-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO) puede añadirse en forma de hidróxido y otra sal, a la mezcla de reacción.

30 En una realización de la invención la mezcla de reacción es, en términos de moles de óxido por mol de sílice, la siguiente:



35 donde

M tiene el significado más arriba especificado,

R es un catión orgánico que tiene función de agente director de estructura, y

z es un valor de 0 a 100, preferentemente 1-50.

5 De acuerdo con lo más arriba indicado, el precursor PREITQ-19, al ser calcinado a temperaturas superiores a 300°C, colapsa y da lugar a la estructura tridimensional del ITQ-19.

10 La adición del o de los elementos trivalentes y/o tetraivalentes puede realizarse anteriormente al calentamiento de la mezcla de reacción, o en una fase intermedia durante el calentamiento.

Opcionalmente puede añadirse a la mezcla de reacción, una cantidad de material cristalino, preferentemente con las características del material ITQ-19, como promotor de la cristalización. La cantidad de este material promotor está comprendida entre 0.01 a 15%, preferentemente 0.05 a 5%, en peso referido al total de sílice añadida.

20 La primera etapa tiene normalmente una duración de entre 1 y 30 días, preferentemente de 2 a 15 días, y resulta habitualmente en un sólido blanco.

Seguidamente, en una segunda etapa, el precursor se lava, preferentemente con agua destilada, se filtra, se  
25 seca y se somete a calcinación. Tal calcinación puede llevarse acabo en flujo de aire, a una temperatura entre 300°C y 800°C, preferentemente entre 400 y 600°C durante al menos 3 horas.

#### **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

30 Como parte integrante de la presente memoria descriptiva figuran unos dibujos, en los que

la figura 1 es un difractograma de una muestra típica del material ITQ-19, y

la figura 2 es un difractograma de un precursor  
35 PREITQ-19 típico como precursor del material ITQ-19.

### REALIZACIONES DE LA INVENCION

A continuación, se describirán algunos ejemplos de realización de la invención.

5

#### EJEMPLOS

##### Ejemplo 1

En este primer ejemplo, se describe la preparación del precursor laminar PREITQ-19 puramente silíceo. El gel de síntesis fue preparado utilizando hidróxido de litio (Fisher), hidróxido de DABCO monometilado (1-metil-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano) y una disolución acuosa de sílice (30% en peso) (HS-30 LUDOX, Aldrich).

0.175 g  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 108.18 g. Dabco-Me-OH (0.5 M) y 16.667 g.  $\text{SiO}_2$  (30% en peso) son mezclados y agitados vigorosamente en un baño termostático a  $50^\circ\text{C}$  hasta evaporar 52.151 g de agua presentes en la mezcla. Así conseguimos un gel de síntesis, con un próximo a 13, con la siguiente composición molar:

0.05  $\text{LiOH}$  : 0.65  $\text{R-OH}$  : 1  $\text{SiO}_2$  : 40  $\text{H}_2\text{O}$  (R= DABCO Metilado)

Después de esto, el gel es introducido en autoclaves de acero inoxidable con fundas de TEFLÓN y se deja 7 días a  $175^\circ\text{C}$  con velocidad de rotación de 60 rpm.

Tras este tratamiento, las muestras son filtradas y lavadas con agua destilada hasta que el pH del agua de lavado sea  $<9$ , secándose a continuación, obteniéndose el precursor laminar PREITQ-19 cuyo difractograma de rayos X coincide básicamente con el de la Figura 2, con intensidades relativas y espaciados basales coincidentes con los mostrados en la tabla 2.

##### Ejemplo 2

Una porción del precursor laminar PREITQ-19 obtenido en el ejemplo 1, es calcinada a  $540^\circ\text{C}$  durante tres horas en flujo de aire, obteniendo el material colapsado con estructura tridimensional denominado ITQ-19 que presenta



un difractograma de rayos X que se muestra en la Fig. 1 con intensidades relativas y espaciados basales coincidentes con los mostrados en la tabla 1.

### Ejemplo 3

5           0.175 g de  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 41.6 g DABCO-Me-OH (0.5 M),  
9.620 g  $\text{H}_2\text{O}$  milliQ y 16.667 g  $\text{SiO}_2$  (30% en peso) se mezclan  
y se agitan vigorosamente durante 1 hora a temperatura  
ambiente, obteniendo un gel que presenta un pH de 12.60.  
Este gel de síntesis presenta la siguiente composición  
10 molar:

0.05  $\text{LiOH}$  : 0.25  $\text{R-OH}$  : 1  $\text{SiO}_2$  : 40  $\text{H}_2\text{O}$   
(R=DABCO Metilado)

Seguidamente, el gel es introducido en autoclaves de  
acero inoxidable con fundas de TEFLÓN y se deja 12 días, a  
15  $175^\circ\text{C}$  con velocidad de rotación de 60 rpm.

Tras este proceso, el producto se filtra y lava con  
agua destilada hasta conseguir que el pH del agua de  
lavado sea  $<9$ , secándose a  $60^\circ\text{C}$ , obteniéndose el material  
PREITQ-19 cuyo difractograma de rayos X coincide  
20 básicamente con el de la Figura 2, con intensidades  
relativas y espaciados basales coincidentes con los  
mostrados en la tabla 2.

### Ejemplo 4

Cuando calcinamos el material PREITQ-19 obtenido en  
25 el ejemplo 3, durante 5 horas a una temperatura de  $540^\circ\text{C}$ ,  
se consigue el material zeolítico ITQ-19 reivindicado en  
esta patente, coincidiendo básicamente su difractograma  
de rayos X con el de la Figura 1, con intensidades  
relativas y espaciados basales coincidentes los mostrados  
30 en la tabla 1.

### Ejemplo 5

En este ejemplo, se describe la preparación del  
precursor laminar PREITQ-19. El gel de síntesis fue  
preparado utilizando hidróxido de litio (Fisher), alúmina  
35 (pseudoboehmita, 73.7% en peso, Catapal B Vista),

hidróxido de DABCO monometilado (1-metil-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano) y una disolución acuosa de sílice (30% en peso) (HS-30 LUDOX, Aldrich).

0.132 g  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 0.09 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (73.7% en peso), 81.135 g. Dabco-Me-OH (0.5 M) y 12.501 g.  $\text{SiO}_2$  (30% en peso) son mezclados y agitados vigorosamente en un baño termostático a 50°C hasta evaporar 39.141 g de agua presentes en la mezcla. Así conseguimos un gel de síntesis, con un pH próximo a 13, con la siguiente composición molar:

0.05  $\text{LiOH}$  : 0.65  $\text{R-OH}$  : 0.01  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 1  $\text{SiO}_2$  : 40  $\text{H}_2\text{O}$   
(R= DABCO Metilado)

Después de esto, el gel es introducido en autoclaves de acero inoxidable con fundas de TEFLÓN y se deja 7 días a 175°C con velocidad de rotación de 60 rpm.

Tras este tratamiento, las muestras son filtradas y lavadas con agua destilada hasta que el pH del agua de lavado sea <9, secándose a continuación, obteniéndose el precursor laminar PREITQ-19 cuyo difractograma de rayos X coincide con el de la Figura 2, con intensidades relativas y espaciados basales coincidentes con los mostrados en la tabla 2.

#### Ejemplo 6

Una porción del precursor laminar PREITQ-19 obtenido en el ejemplo 5, es calcinada a 540°C durante tres horas en flujo de aire, obteniendo el material colapsado con estructura tridimensional denominado ITQ-19 que presenta un difractograma de rayos X que se muestra en la Fig. 1, con intensidades relativas y espaciados basales coincidentes con los mostrados en la tabla 1.

#### Ejemplo 7

0.132 g de  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 0.09 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (73.7% en peso), 41.6 g DABCO-Me-OH (0.5 M), 9.620 g  $\text{H}_2\text{O}$  milliQ y 12.501 g  $\text{SiO}_2$  (30% en peso) se mezclan y se agitan vigorosamente durante 1 hora a temperatura ambiente, obteniendo un gel que presenta un pH de 12.60. Este gel de síntesis presenta

la siguiente composición molar:

0.05 LiOH : 0.25 R-OH : 0.01 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1 SiO<sub>2</sub> : 40 H<sub>2</sub>O  
(R=DABCO Metilado)

5 Seguidamente, el gel es introducido en autoclaves de  
acero inoxidable con fundas de TEFLÓN y se deja 12 días a  
175°C con velocidad de rotación de 60 rpm.

Tras este proceso, el producto se filtra y lava con  
agua destilada hasta conseguir que el pH del agua de  
lavado sea <9, secándose a 60°C, obteniéndose el material  
10 PREITQ-19 cuyo difractograma de rayos X coincide  
básicamente con el de la Figura 2, con intensidades  
relativas y espaciados basales coincidentes con (SIMILARES  
A) los mostrados en la tabla 2.

#### Ejemplo 8

15 Cuando calcinamos el material PREITQ-19 obtenido en  
el ejemplo 7, durante 5 horas a una temperatura de 540°C,  
se consigue el material zeolítico ITQ-19 reivindicado en  
esta patente, con intensidades relativas y espaciados  
basales coincidentes con los mostrados en la tabla 1.

20

**REIVINDICACIONES**

1.- Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica, caracterizado porque tiene la fórmula empírica



5 donde

x tiene un valor inferior a 0.2;

y tiene un valor menor de 0.1;

M es al menos un catión inorgánico de carga +n;

10 X es al menos un elemento químico con estado de oxidación +3, seleccionado preferentemente entre Al, Ga, B, Cr, Fe;

Y es al menos un elemento químico con estado de oxidación +4, seleccionado preferentemente entre Ge, Ti, Sn, y V;

15 y porque, en forma anhidra y calcinada,

presentando el material además, en estado calcinado a 540°C, un patrón de difracción de rayos X concordante con

	d(Å)	(I/I <sub>0</sub> )*100	d(Å)	(I/I <sub>0</sub> )*100
	11.95±0.02	d	3.82±0.05	m
20	9.19±0.03	mf	3.69±0.03	d
	6.85±0.01	f	3.46±0.07	f
	6.12±0.05	d	3.32±0.06	m
	5.53±0.03	d	3.25±0.08	d
	4.86±0.06	d	3.07±0.03	d
25	4.73±0.04	d	2.98±0.04	d
	4.60±0.02	d	2.88±0.05	d
	4.48±0.05	d	2.82±0.06	d
	4.35±0.04	d	2.66±0.07	d
	4.23±0.02	d	2.56±0.05	d
30	4.11±0.03	d	2.43±0.09	d
	3.89±0.04	m	2.35±0.08	d

donde

35 d es una intensidad relativa débil entre 0 y 20%;

m es una intensidad relativa media entre 20 y 40%;  
f es una intensidad relativa media entre 40 y 60%;  
mf es una intensidad relativa media entre 60 y 100%.

- 5    2.    Un material cristalino de acuerdo con la  
reivindicación 1, caracterizado porque  
      x tiene un valor inferior a 0.1, preferentemente  
      inferior a 0.02,  
      y tiene un valor inferior de 0.05, preferentemente  
10    menor de 0.02.
3.    Un material cristalino según una cualquiera de las  
reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque x tiene el  
      valor 0.
- 15    4.    Un material cristalino según la reivindicación 1,  
caracterizado porque M es H.
5.    Un material según la reivindicación 1, caracterizado  
20    porque  
      x tiene un valor de 0,0025 a 0,035,  
      M es al menos un catión inorgánico de valencia n,  
      X es Al, y  
      y es cero.
- 25    6.    Un material según una cualquiera de las  
reivindicaciones 1, 4 y 5, caracterizado porque M se  
selecciona entre cationes inorgánicos del grupo  
constituido por hidrógeno, y metales alcalinos.
- 30    7.    Un material según una cualquiera de las  
reivindicaciones 1, 4, 5 y 6, caracterizado porque M se  
selecciona entre Li, Na, K y combinaciones de los mismos.
- 35    8.    Un material según una cualquiera de las

reivindicaciones 1, 4, 5, 6 y 7, caracterizado porque M es Li.

9. Un material según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque presenta una relación Si/X entre 30 y 400.

10. Un material según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque antes de calcinación es un precursor con un patrón de difracción de rayos X concordante con

$d(\text{\AA})$	$(I/I_0)*100$	$d(\text{\AA})$	$(I/I_0)*100$
11.22±0.02	mf	3.60±0.08	f
10.10±0.03	d	3.52±0.05	mf
8.81±0.05	d	3.42±0.06	f
7.05±0.01	d	3.36±0.04	f
6.30±0.01	m	3.32±0.05	d
5.60±0.02	d	3.30±0.01	d
5.28±0.05	f	3.14±0.07	d
4.98±0.06	f	3.10±0.02	d
4.72±0.01	d	3.09±0.03	d
4.38±0.02	f	3.01±0.01	d
4.21±0.02	f	2.81±0.04	d
3.90±0.03	d	2.61±0.04	d
3.83±0.08	m	2.51±0.05	d
3.73±0.07	m	2.48±0.09	d

11. Un procedimiento para sintetizar el material cristalino de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque comprende

una primera etapa en la que se prepara un precursor sometiendo a calentamiento, con o sin agitación, a una temperatura entre 100 y 225°C, preferentemente entre 125

y 200°C, una mezcla de reacción que contiene

una fuente de  $\text{SiO}_2$ ,

opcionalmente una fuente de al menos otro elemento tetravalente Y seleccionado preferentemente entre Ge, Ti, V, Sn,

opcionalmente una fuente de al menos otro elemento trivalente X, seleccionado preferentemente entre Al, B, Ga, Fe, Cr,

cación orgánico 1-metil-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano como agente director de estructura,

opcionalmente un cación inorgánico, preferentemente una fuente de un metal alcalino como por ejemplo un óxido, hidróxido o una sal de litio, sodio o potasio,

y agua,

donde la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los rangos

$\text{ROH}/\text{SiO}_2 = 0.01-1.0$ , preferiblemente  $0.1-1.0$ ,

$\text{M}_{1/n}\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0-1.0$ , preferiblemente  $0-0.2$ ,

$\text{X}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0-0.1$ , preferiblemente  $0-0.05$ , y más preferiblemente  $0-0.01$ ,

$\text{YO}_2/(\text{YO}_2+\text{SiO}_2)$  menor de 1, preferiblemente menor de 0.1,

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0-100$ , preferiblemente  $1-50$ ,

donde

M es al menos un cación inorgánico de carga +n;

X es al menos un elemento trivalente seleccionado preferiblemente entre Al, B, Ga, Fe y Cr;

Y es al menos un elemento tetravalente seleccionado preferentemente entre Ge, Ti, Sn, V;

R es un cación orgánico, preferiblemente 1-metil-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano,

hasta conseguir una cristalización de la mezcla de

reacción;

una segunda etapa en la que el precursor se seca y se somete a calcinación.

5 12. Un procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el catión orgánico 1-metil-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano se añade en forma de hidróxido y otra sal, preferentemente haluro, a la mezcla de reacción.

10 13. Un procedimiento según la reivindicación 11 o 12, caracterizado porque el precursor se calcina en flujo de aire, a una temperatura entre 300°C y 800°C, durante al menos 3 horas.

15 14. Un procedimiento según la reivindicación 11 o 12, caracterizado porque a la mezcla de reacción se le añade una cantidad de material cristalino, preferentemente con las características del material de una de las  
20 reivindicaciones 1 a 4, como promotor de la cristalización, estando dicha cantidad comprendida entre 0.01 a 15%, preferentemente 0.05 a 5%, en peso referido al total de sílice añadida.

25 15. Uso del un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, como catalizador en procesos de conversión catalítica de compuestos orgánicos.

30 16. Uso según la reivindicación 15, en el desparafinado de parafinas.

17. Uso según la reivindicación 15, en el isodesparafinado de parafinas.



18. Uso según la reivindicación 14, en la desproporcionación de tolueno.

Figura 1

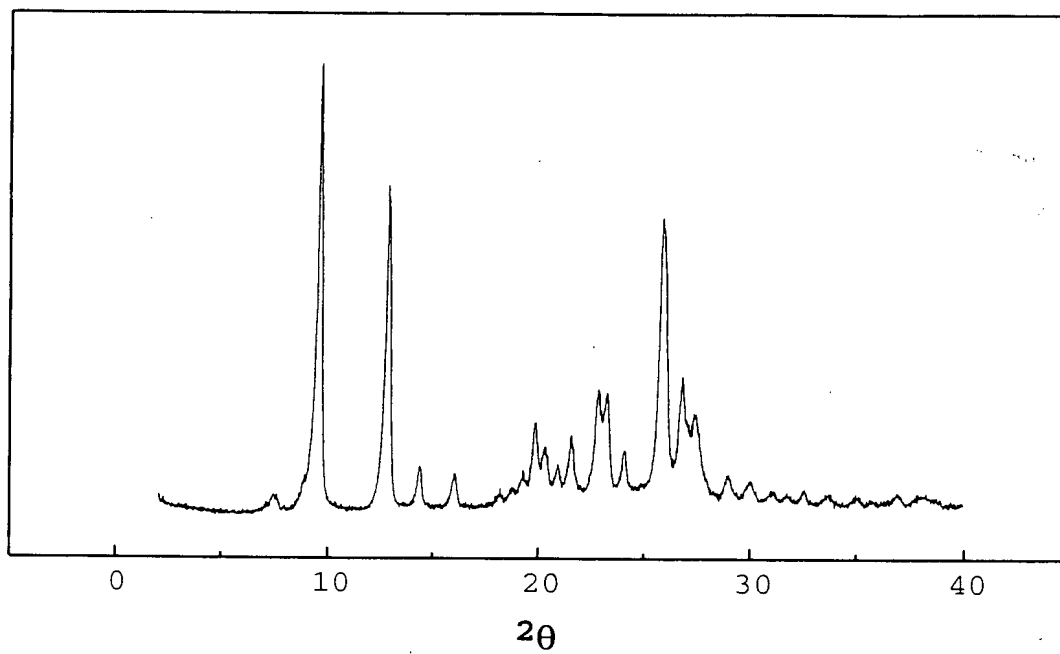


Figura 2

